

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2003-522261
(P2003-522261A)

(43) 公表日 平成15年7月22日 (2003.7.22)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

データベース (参考)

C 0 8 G 18/32

C 0 8 G 18/32

Z 4 J 0 3 4

/ (C 0 8 G 18/32

101:00

101:00)

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 47 頁)

(21) 出願番号 特願2001-558121(P2001-558121)
 (86) (22) 出願日 平成13年2月2日 (2001.2.2)
 (85) 翻訳文提出日 平成14年8月9日 (2002.8.9)
 (86) 国際出願番号 PCT/US 01/03484
 (87) 国際公開番号 WO 01/058976
 (87) 国際公開日 平成13年8月16日 (2001.8.16)
 (31) 優先権主張番号 60/181,617
 (32) 優先日 平成12年2月10日 (2000.2.10)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), AU, BR, CA, CN, JP, KR, MX, PL, TR, US, ZA

(71) 出願人 ダウ グローバル テクノロジーズ イン
コーポレイティド
アメリカ合衆国, ミシガン 48674, ミッド
ランド, ワシントン ストリート, 1790
ビルディング
 (72) 発明者 ワディントン, サイモン
スイス国, セアッシュー1184 リュアン,
ル ベルネイ
 (72) 発明者 ソニー, ジャン-マリー, エル.
スイス国, セアッシュー1276 ジャンジャ
ン, モン ドー
 (74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 自触媒ポリオールで製造された低エミッション・ポリウレタンポリマー

(57) 【要約】

本発明は、自触媒ポリオールでポリウレタン製品を製造する方法を開示する。このような自触媒ポリオールは、式 (I) : $H_nA-(CH_2)_m-N(R)-(CH_2)_p-AH_n$ のイニシエータを基剤としており、この場合 n および p は 2~6 の個別の整数であり、 A は現れる毎に個別に酸素、窒素または水素であり、ただし或る場合には、 A の一方だけが水素であってよく、 R は $C_1 \sim C_8$ アルキル基であり、 m は、 A が水素の場合、0 に等しく、 A が酸素の場合、1 であり、 A が窒素の場合、2 であるか；または、ポリオール鎖内にアルキルアミンを含有するか、または、ポリオール鎖に側基を形成するジアルキルアミノ基を含有するポリオールであり、ポリオール鎖は、アルキルアジリジンまたは N , N -ジアルキルグリシジルアミンを含有する少なくとも 1 つのモノマーを、少なくとも 1 つの酸化アルキレンと共重合することにより得られる。このような自触媒ポリオールは、ポリウレタン製品を製造するために、それ自体は公知の添加剤または助剤の存在において、ポリイソシアネートと反応せられる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリウレタン製品を製造するための方法であって、該方法が

(a) 少なくとも1つの有機ポリイソシアネートと、

(b) ポリオール組成物と

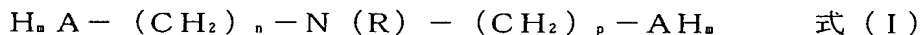
の混合物を反応させることによって行われ、前記ポリオール組成物が、

(b1) 2～8の官能価と20～800のヒドロキシル価とを有する0～95重量パーセントのポリオール化合物と、

(b2) 1～8の官能価と20～800のヒドロキシル価とを有する5～100重量パーセントの少なくとも1つのポリオール化合物とを含み、

前記重量パーセントがポリオール成分(b)の総量に基づいており、前記(b2)が以下の(b2a)、(b2b)、(b2c)または(b2d)であり、

(b2a) 式



の少なくとも1つのイニシエータ分子をアルコキシル化することにより得られ、

この場合nおよびpは独立に2～6の整数であり、

Aは現れる毎に独立に酸素、窒素または水素であり、ただし或る場合には、Aの一方だけが水素であってよく、

RはC₁～C₃アルキル基であり、

mは、Aが水素の場合、0に等しく、Aが酸素の場合、1であり、Aが窒素の場合、2であり；または、

(b2b) ポリオール鎖内にアルキルアミンを含有するか、または、ポリオール鎖に側基を形成するジアルキルアミノ基を含有する化合物であり、ポリオール鎖が、アルキルアジリジンまたはN,N-ジアルキルグリシジルアミンを含有する少なくとも1つのモノマーを、少なくとも1つの酸化アルキレンと共重合することにより得られ、アミンのアルキル分またはジアルキル分がC₁～C₃アルキルであり；または、

(b 2 c) 過剰の前記 (b 2 a) または (b 2 b) とポリイソシアネートとの反応から得られた、ヒドロキシ基を先端に持つプレポリマーであり；または

(b 2 d) 前記 (b 2 a)、(b 2 b) または (b 2 c) から選択されたブレンドであり；

(c) 前記混合物の反応を、任意には発泡剤の存在において行い、さらに、

(d) 前記混合物の反応を、任意には、ポリウレタンのフォーム、エラストマーおよび／またはコーティングの製造のために、それ自体は公知の添加剤または助剤の存在において行う

ことを特徴とする、ポリウレタン製品を製造するための方法。

【請求項 2】 前記式 I 中の前記 A が、現れる毎に窒素である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 前記式 I によって表現された化合物が、3, 3'-ジアミノ-N-メチルジプロピルアミン、3, 3'-ジアミノ-N-エチルジプロピルアミン、2, 2'-ジアミノ-N-メチルジエチルアミンである、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】 前記式 I 中の前記 A が、現れる毎に酸素である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】 前記式 I によって表現された化合物が、N-メチルジエタノールアミンまたはN-メチルジプロパノールアミンである、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】 前記式 I 中、一方の A が酸素であり、他方の A が窒素である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】 前記式 I によって表現された化合物が、N-(2-ヒドロキシエチル)-N-メチル-1, 3-プロパンジアミン、またはN-(2-ヒドロキシエチル)-N-メチル-1, 2-エタンジアミンである、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】 前記 (b 2 b) がアルキルアジリジンから誘導される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項9】 前記アルキルアジリジンがメチルアジリジンである、請求項8に記載の方法。

【請求項10】 前記(b2b)がN,N-ジアルキルグリシジルアミンから誘導される、請求項1に記載の方法。

【請求項11】 前記N,N-ジアルキルグリシジルアミンが、N,N-ジメチルグリシジルアミンである、請求項10に記載の方法。

【請求項12】 前記ポリオール(b1)および(b2)が、平均官能価3~6と、平均ヒドロキシル価200~800とを有する、硬質ポリウレタンフォームを形成するための、請求項1から11までのいずれか1項記載の方法。

【請求項13】 前記発泡剤が、炭化水素、ヒドロクロロフルオロカーボン、ヒドロフルオロカーボン、ヒドロクロロカーボンまたはそれらの混合物である、請求項12に記載の方法。

【請求項14】 前記発泡剤が前記(b)の100重量部当たり、0.5~1.0重量部の水を含む、請求項13に記載の方法。

【請求項15】 前記反応混合物が1つまたは複数の難燃剤を含む、請求項14に記載の方法。

【請求項16】 前記ポリイソシアネートが、ポリメチレンポリフェニレンジイソシアネート、または、ジフェニルメチレンジイソシアネートの異性体、またはそれらの混合物である、請求項13から15までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項17】 前記ポリオール(b1)および(b2)が、平均官能価2~4と、平均ヒドロキシル価20~100とを有する、軟質ポリウレタンフォームを形成するための、請求項1から11までのいずれか1項記載の方法。

【請求項18】 前記発泡剤が前記成分(b)の0.5~1.0重量部の量の水である、請求項17に記載の方法。

【請求項19】 発泡助剤として作用するために、前記配合に二酸化炭素が気体または液体として使用される、請求項18に記載の方法。

【請求項20】 遅延作用添加剤として、または、カルボン酸の場合には発泡剤として作用するために、前記ポリウレタン配合に酸が使用される、請求項1

7に記載の方法。

【請求項21】 前記ポリイソシアネートが、トルエンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンジイソシアネート、ジフェニルメチレンジイソシアネートの異性体またはそれらの混合物である、請求項17から20までのいずれか1項記載の方法。

【請求項22】 エラストマー、コーティングまたは接着剤を製造するための、請求項1から11までのいずれか1項記載の方法。

【請求項23】 一体化スキン層を含有するフォームを製造するための、請求項1から11までのいずれか1項記載の方法。

【請求項24】 前記ポリイソシアネート(a)が、前記(b2a)または(b2b)のアルキルアミン基を含有するポリオールと過剰ポリイソシアネートとの反応生成物である少なくとも1つのポリイソシアネートを含有する、請求項1から23までのいずれか1項記載の方法。

【請求項25】 前記ポリオール(b)が、過剰ポリオールとポリイソシアネートとの反応によって得られた、ポリオールを末端基とするプレポリマーを含有し、前記ポリオールが、前記(b2)によって定義されるポリオールであるか、または、前記(b2)と別のポリオールとの混合物である、請求項1から23までのいずれか1項記載の方法。

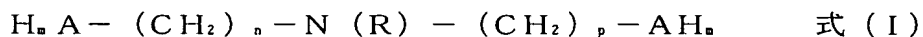
【請求項26】 請求項1から16までのいずれか1項に記載の方法によって製造された硬質ポリウレタン製品。

【請求項27】 請求項1から11および請求項17から19までのいずれか1項に記載の方法によって製造された軟質ポリウレタン製品。

【請求項28】 請求項1から11までのいずれか1項または請求項13に記載の方法によって製造されたエラストマー、コーティングまたは接着製品。

【請求項29】 請求項1から11までのいずれか1項または請求項22に記載の方法によって製造された一体化スキン層付き製品。

【請求項30】 自触媒ポリオール組成物であって、該組成物が、式



の少なくとも1つのイニシエータ分子をアルコキシル化することにより得られる

、5～100重量パーセントのポリオールを含有し、

この場合nおよびpは独立に2～6の整数であり、

Aは現れる毎に独立に酸素、窒素または水素であり、ただし或る場合には、Aの一方だけが水素であってよく、

RはC₁～C₃アルキル基であり、

mは、Aが水素の場合、0に等しく、Aが酸素の場合、1であり、Aが窒素の場合、2であり；

ただし、前記イニシエータがN-メチルジエタノールアミンではない

ことを特徴とする、自触媒ポリオール組成物。

【請求項31】 請求項1に記載の(b2a)または(b2b)によって定義されたポリオールまたはそれらの混合物と、過剰ポリイソシアネートとの反応によって形成されたプレポリマー。

【請求項32】 請求項1に記載の(b2a)または(b2b)によって定義された、過剰のポリオールまたはそれらの混合物と、ポリイソシアネートとの反応によって形成されたプレポリマー。

【請求項33】 硬化時間が、標準的なポリウレタン触媒を含有する同様の反応混合物と実質的に等価であるような量で、前記(b2)が存在し、前記(b2)との反応混合物が、最低10重量パーセント少ない触媒を含有する、請求項1から21までのいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

本発明は、自触媒ポリオールを基剤とする低エミッション・ポリウレタンポリマー、およびその製造方法に関する。

【0002】**発明の背景**

酸化アルキレンの重合に基づくポリエーテルポリオールおよび／またはポリエステルポリオールは、イソシアネートと共にポリウレタン系の主要成分である。これらの系は一般的に付加成分、例えば架橋剤、連鎖延長剤、界面活性剤、気泡調節剤、安定剤、酸化防止剤、難燃剤、場合によっては充填剤、および典型的には第三アミンおよび／または有機金属塩のような触媒を含有する。

【0003】

有機金属触媒、例えば鉛塩または水銀塩は、ポリウレタン製品の老化時に浸出することにより、環境問題を引き起こすおそれがある。スズ塩のような他の触媒は、しばしばポリウレタンの老化に悪影響を及ぼす。

【0004】

一般的に使用される第三アミン触媒は、特に軟質フォーム、半硬質および硬質のフォーム用途において、いくつかの問題を招く。これらの触媒を使用した調製されたばかりのフォームは、しばしばアミンの典型的な臭気を呈し、曇りを増大させる（揮発性製品のエミッション）。

【0005】

ビニルフィルムまたはポリカーボネートシートが暴露されているポリウレタン製品において、第三アミン触媒が存在したり、生成されたり、またはその痕跡があるだけでも、不都合な場合がある。このような製品は一般的には、自動車内部、例えばシート、アームレスト、ダッシュボードまたはインストルメント・パネル、サンバイザ、ドア・ライニング、カーペットの下または車両内部の他の部分内、またはエンジン・コンパートメント内の遮音材に用いられ、さらに、多くの家庭用品、例えば靴底、衣類の芯地、電気器具、家具および寝具に見られる。これらの材料は上記用途において卓越した機能を発揮する一方、幅広く認識されて

いる欠点を有している。具体的には、ポリウレタンフォーム中に存在する第三アミン触媒は、ビニルフィルムの汚染やポリカーボネートシートの分解に関連している。このようなPVC汚染やポリカーボネートの分解の問題は、上昇した温度が長時間存在するような環境、例えば自動車内部において特に一般的である。このような環境はアミン蒸気の放出を助成する。

【0006】

このような問題に対する種々様々な解決策が提案されている。例えば、米国特許第4,517,313号明細書は、ポリウレタンの製造に使用するための触媒として、ジメチルアミノプロピルアミンとカルボン酸との反応生成物を使用することを開示している。このような触媒を使用すると、標準的なトリエチレンジアミン触媒の使用に比べて、臭気およびビニル汚染を低減すると記載されている。しかしこのアミン触媒は、ポリウレタン硬化におけるトリエチレンジアミンのような標準的な触媒の機能に調和することはできない。それというのも前記アミン触媒は著しく弱い触媒であるからである。欧州EP第176,013号明細書は、ポリウレタンの製造において特定のアミノアルキル尿素触媒を使用することを開示している。やはりこのような触媒を使用すると、比較的高い分子量のアミン触媒の使用を介して臭気およびビニル汚染が低減されると記載されている。これらのアミン触媒は高分子量であることにより、ポリウレタンフォームを介して容易に移行することが不可能であり、ひいては臭気を産出しビニルフィルムを汚染するその傾向が低減される。しかし、一般に夏季に屋外駐車時に自動車内部が遭遇するような高温に晒されると、これらの化合物は或る程度フォーム内を移行する。

【0007】

水素イソシアネート反応基、例えばヒドロキシルアミン、一次アミンおよび／または二次アミンを含有するアミン触媒を使用することが、触媒供給元によって提案されている。このような化合物の一つが欧州EP第747,407号明細書に開示されている。触媒組成物の報告されている利点は、これらがポリウレタン製品中に取り入れられることである。しかしこれらの触媒は、反応中その移動性の欠如を補償することにより正常な処理条件を得るように、ポリウレタン配合時

に高レベルで使用しなければならない。その結果、一般的にはこれらの分子の全てがイソシアネートと反応する時間を有するわけではなく、特に高速ゲル化系および高速硬化系の場合、遊離アミンの痕跡が最終製品に存在するのが典型的である。

【0008】

反応性アミン触媒と、ポリイソシアネートおよびポリオールとのプレポリマー形成が、PCT国際公開第94/02525号パンフレットに報告されている。これらのイソシアネート変性アミンは、対応する非変性アミン触媒と比較して、これと匹敵する、または向上した触媒活性を呈する。しかしこのプロセスは、ゲル生成や、保存性が乏しいというように、取り扱いを難しくする。

【0009】

低減されたビニルフィルム汚染傾向を呈するポリウレタンフォームを製造するために、米国特許第4,963,399号明細書には特定の架橋剤が提案されている。これらの架橋剤は、所望の触媒活性を得るのに十分なレベルでは使用できない。それというのもこれらの架橋剤は、余りにも速いゲル化により、発泡プロセスに不都合な影響を与え、架橋密度レベルが余りにも高いことにより、引裂強さや破断点伸びのようなフォーム特性が、不都合な影響を受けるからである。このような不都合は、欧州EP第488,219号明細書に開示されたような長鎖第三アミノアルコール架橋剤に関しても存在することになる。

【0010】

部分的なアミノ化によるポリオールの変性が、米国特許第3,838,076号明細書に開示されている。この変性はポリオールに付加的な反応性を与える一方、処理条件の調整を許さない。それというのも、これらのアミノ化官能基はイソシアネートとの反応によって、ポリマー中で迅速に結びつくからである。従ってアミノ化機能は反応を急速に開始するが、しかし次いでこれらの触媒活性の殆どを失い、適正な最終硬化を提供しない。

【0011】

特定のアミンで反応開始されるポリオールの使用が、半硬質および硬質ポリウレタンフォーム用途として、欧州EP第539,819号明細書および米国特許

第5, 672, 636号明細書に提案されている。

【0012】

酸変性ポリオキシプロピレンアミンが、米国特許第5, 308, 882号明細書に触媒として使用されているが、しかし、さらに有機金属助触媒の使用を必要とする。

【0013】

従って、ポリウレタン組成物によるビニル汚染およびポリカーボネート分解を制御するための、代替りの手段が依然として必要とされる。

【0014】

さらに、ポリウレタン製品を製造する際に、アミン触媒および／または有機金属塩を排除するかまたは減量することも依然として必要である。

【0015】

本発明の目的は、コンベンショナルな第三アミン触媒の含有レベルまたは反応性アミン触媒の含有レベルが低減されたポリウレタン製品を製造すること、あるいは、前記アミン触媒の不存在においてポリウレタン製品を製造することである。本発明の別の目的は、有機金属触媒の含有レベルが低減されたポリウレタン製品を製造すること、または、有機金属触媒の不存在においてこのような製品を製造することである。必要とされるアミン触媒および／または有機金属触媒の量が低減されるか、または、前記触媒が排除されるのに伴って、前記触媒と関連する上述のような不都合を最小化するか、または回避することができる。

【0016】

さらに本発明の別の目的は、コンベンショナルな触媒または反応性アミン触媒の量を低減することにより、またはアミン触媒を排除することにより、および／または、有機金属触媒を低減または排除することにより、ポリウレタン製品の工業的な製造プロセスが不都合な影響を受けず、向上さえも可能なように、自触媒活性を有するポリオールを提供することである。

【0017】

本発明の別の観点では、本発明の自触媒ポリオールを使用すると、作業者が製造プラント内の雰囲気中で晒されることになるアミン触媒のレベルを低減するこ

とができる。

【0018】

発明の概要

本発明は、ポリウレタン製品を製造するための方法であって、該方法が、

(a) 少なくとも1つの有機ポリイソシアネートと、

(b) ポリオール組成物と

の混合物を反応させることによって行われ、前記ポリオール組成物が、

(b 1) 2～8の官能価と20～800のヒドロキシル価とを有する0～95重量パーセントのポリオール化合物と、

(b 2) 1～8の官能価と20～800のヒドロキシル価とを有する5～100重量パーセントの少なくとも1つのポリオール化合物とを含み、

前記重量パーセントがポリオール成分(b)の総量に基づいており、前記(b 2)が以下の(b 2 a)、(b 2 b)、(b 2 c)または(b 2 d)であり、

(b 2 a) 式



の少なくとも1つのイニシエータ分子をアルコキシル化することにより得られ、

この場合nおよびpは独立に2～6の整数であり、

Aは現れる毎に、独立に酸素、窒素または水素であり、ただし或る場合には、Aの一方だけが水素であってよく、

RはC₁～C₃アルキル基であり、

mは、Aが水素の場合、0に等しく、Aが酸素の場合、1であり、Aが窒素の場合、2であり；または、

(b 2 b) ポリオール鎖内にアルキルアミンを含有するか、または、ポリオール鎖に側基を形成する(pendant)ジアルキルアミノ基を含有する化合物であり、ポリオール鎖が、アルキルアジリジンまたはN,N-ジアルキルグリシジルアミンを含有する少なくとも1つのモノマーを、少なくとも1つの酸化アルキレンと共重合することにより得られ、アミンのアルキル分またはジアルキル

分がC₁～C₃アルキルであり；または、

(b 2 c) 過剰の前記 (b 2 a) または (b 2 b) とポリイソシアネートとの反応から得られた、ヒドロキシル基を先端に持つ (t i p p i e d) プレポリマーであり；または、

(b 2 d) 前記 (b 2 a)、(b 2 b) または (b 2 c) から選択されたブレンドであり；

(c) 前記混合物の反応を、任意には発泡剤の存在において行い、さらに、

(d) 前記混合物の反応を、任意には、ポリウレタンのフォーム、エラストマーおよび／またはコーティングの製造のために、それ自体は公知の添加剤または助剤の存在において行う。

【0019】

別の実施態様において本発明は、上述の方法であって、前記ポリイソシアネート (a) が、前記 (b 2 a) または (b 2 b) によって定義されたポリオールと過剰ポリイソシアネートとの反応生成物である少なくとも1つのポリイソシアネートを含有する。

【0020】

さらに別の実施態様において本発明は、上述の方法であって、前記ポリイソシアネートが、過剰ポリオールとポリイソシアネートとの反応によって得られた、ポリオールを末端基とするプレポリマーを含有し、前記ポリオールが、前記 (b 2) または (b 2 b) によって定義されるポリオールであるか、または、それらの混合物である。

【0021】

本発明は、上述の方法のいずれかによって製造されるポリウレタン製品を提供する。

【0022】

さらに別の実施態様において本発明は、(b 2 a)、(b 2 b) によって定義されたポリオールまたはそれらの混合物と、過剰ポリイソシアネートとの反応に基づいた、イソシアネートを末端基とするプレポリマーである。

【0023】

さらに別の実施態様において本発明は、(b 2 a)、(b 2 b)によって定義された過剰ポリオールまたはそれらの混合物と、ポリイソシアネートとの反応に基づいた、ポリオールを末端基とするプレポリマーである。

【0024】

本発明において開示された、結合されたアルキルアミン基を含有するポリオールは、触媒活性を有し、有機ポリイソシアネートとポリヒドロキシル化合物またはポリアミノ化合物との付加反応を促進し、イソシアネートと発泡剤、例えば水またはカルボン酸またはその塩と間の反応を促進する。ポリウレタン反応混合物へのこれらのポリオールの添加は、混合物内にコンベンショナルな第三アミン触媒または有機金属触媒を含む必要を低減するか、または排除する。ポリウレタン反応混合物への前記ポリオールの添加はまた、成形フォームの製造時における型滞留時間を短くするか、または、或るポリウレタン製品特性を向上させることができる。

【0025】

開示されたポリオールが自触媒活性を有するので、同条件下で使用された場合のコンベンショナルなポリオールに比べて、軟質成形フォームにおいて同一性能を得る（硬化時間）のに、開示されたポリオールは一次ヒドロキシルとのキャッピング、つまり、酸化エチレンのキャッピングをさほど必要としなくなる。

【0026】

詳細な説明

本発明によれば、ポリウレタン製品を製造する方法が提供される。これにより、臭気およびエミッションが比較的低いポリウレタン製品が製造される。さらに、本発明に従って製造されたポリウレタン製品は、これらが暴露されるビニルフィルムを汚染する傾向、または、ポリカーボネート・シートを分解する傾向を低減し、（適切な配合物中で）卓越した付着特性を示し、或る第三アミン触媒の使用と関連する「ブルー・ヘイズ(blue haze)」を形成する傾向を低減し、有機金属触媒を低減／排除することにより、環境にあまり負荷をかけずに済み、さらに、これらの新しいポリウレタン製品は、固有塩基度を有しているので、化学分解により一層簡単にリサイクルできるはずである。これらの利点は、式Iの第三ア

ルキルアミンをイニシエータとして含有するポリオール、またはアルキルアミンをポリオール鎖の一部として含有するか、またはポリオール鎖に側基を形成するジアルキルアミノ基を含有するポリオールを、反応混合物中に含むことにより、または、SAN、PIPAまたはPHDコポリマーポリオールの調製中に前記ポリオールを供給材料として含み、これらを反応混合物に添加することにより、または、前記ポリオールをポリイソシアネートだけとのプレポリマー中で、またはイソシアネートおよび第2のポリオールとのプレポリマー中で使用することにより、達成される。

【0027】

本発明に使用されるポリオールの組み合わせは、上述の(b1)と(b2)との組み合わせとなる。本明細書中に使用するように、ポリオールという用語は、イソシアネートと反応可能な活性水素原子を含有する少なくとも1つの基を有する材料である。このような化合物の中で好ましいのは、1分子当たり、一次または二次の少なくとも2つのヒドロキシル、または一次または二次の少なくとも2つのアミン、カルボン酸、またはチオール基を有する材料である。1分子当たり少なくとも2つのヒドロキシル基を有する化合物が、ポリイソシアネートとのその望ましい反応性により、特に好ましい。

【0028】

本発明の自触媒ポリオール(b2)とともにプロウレタン材料を製造するのに使用可能な適切なポリオール(b1)は、当業者によく知られており、本明細書中に記載したポリオール、および、商業的に入手可能な他のポリオールおよび／またはSAN、PIPAまたはPHDコポリマーポリオールを含む。このようなポリオールは「Polyurethane handbook (G. oertel, Hanser publishers)」に記載されている。1つまたは複数のポリオールおよび／または1つまたは複数のコポリマーポリオールの混合物は、本発明によるポリウレタンフォームを製造するのに使用されてもよい。

【0029】

代表的なポリオールの一例としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリヒドロキシを末端基とするアセタール樹脂、ヒドロキシルを末

端基とするアミンおよびポリアミンが挙げられる。これらの材料、および他の適宜なイソシアネート反応性材料の例は、米国特許第4,394,491号明細書により完全に記載されている。この明細書の開示内容を参考のため本明細書中に引用する。使用可能な他のポリオールの一例としては、ポリアルキレンカーボネートを基剤とするポリオール、およびポリホスフェートを基剤とするポリオールが挙げられる。2～8個、好ましくは2～6個の活性水素原子を有するイニシエータに、酸化アルキレン、例えば酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化ブタジエン、またはその組み合わせを添加することにより調製されるポリオールが好ましい。このような重合のための触媒は、陰イオン性または陽イオン性であってよく、KOH、CsOH、三フッ化ホウ素のような触媒、またはダブルシアン化物複合体(DMC)触媒、例えばヘキサシアノコバルト酸亜鉛を伴う。

【0030】

採用されるポリオールまたはそのブレンドは、製造されるべきポリウレタン製品の最終用途に関連する。従って、ベースポリオールから製造されたポリマー／ポリオールが、イソシアネートとの反応によりポリウレタン製品に変換される場合、発泡剤の有無にかかわらず最終製品に応じて、軟質、準軟質、一体化スキン層付き(integral-skin)または硬質フォーム、RIM、エラストマーまたはコーティング、または接着剤をもたらすように、ベースポリオールの分子量またはヒドロキシル価が選択されてよい。従って、採用される1つまたは複数のポリオールのヒドロキシル価および分子量は、広範囲にわたって変化することができる。一般的には、採用されるポリオールのヒドロキシル価は、約20～約800の範囲にあつてよい。

【0031】

軟質ポリウレタンフォームの製造時には、ポリオールは好ましくはポリエーテルポリオールおよび／またはポリエステルポリオールである。ポリオールは一般的には2～5、好ましくは2～4の範囲の平均官能価と、20～100mg KOH/gの範囲の、好ましくは20～70mg KOH/gの範囲の平均ヒドロキシル価とを有する。さらに細かい点として、特定のフォームの用途も、同様にベースポリオールの選択に影響を与えることになる。例えば、成形フォームの場合、

ベースポリオールの水酸価は、約20～約60のオーダーにあつてよく、酸化エチレン（EO）キャッピングを伴い、スラブ材フォームの場合、水酸価は、約25～約75のオーダーにあつてよく、EP/PO（酸化プロピレン）と混合供給されるか、またはEOと僅かにだけキャッピングされる。エラストマーに適用される場合、一般的には、比較的低い約20～約50の水酸価を有する、比較的高い約2,000～8,000の分子量のベースポリオールを利用するのが望ましい。

【0032】

典型的には、硬質ポリウレタンを調製するのに適したポリオールは、100～10,000、好ましくは200～7,000の平均分子量を有するポリオールを含む。このようなポリオールも有利には、少なくとも2、好ましくは3の官能価と、最大8個、好ましくは最大6個の1分子あたりの活性水素原子とを有する。硬質フォームに使用されるポリオールは一般的には、約200～約1,200、より好ましくは約300～約800の水酸価を有している。

【0033】

準硬質フォームの製造には、30～80の水酸価を有する三官能性ポリオールを使用することが好ましい。

【0034】

ポリオール（b1）を製造するためのイニシエータは、一般的には2～8個の官能基を有する。これらの官能基は酸化アルキレンと反応することになる。適切なイニシエータ分子は例えば水、有機ジカルボン酸、例えば琥珀酸、アジピン酸、フタル酸およびテレフタル酸、および多価アルコール、特に二価～八価アルコール、またはジアルキレングリコール、例えばエタンジオール、1,2-および1,3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、ソルビトールおよびサッカロースまたはそのブレンドである。他のイニシエータの一例としては、第三アミン、例えばエタノールジアミン、トリエタノールジアミン、およびトルエンジアミンの種々の異性体を含有する線形および環状の化合物が挙げられる。

【0035】

自触媒ポリオール（b2）は、式Iによって与えられたアルキルアミンで反応開始されるか、またはアルキルアミンをポリオール鎖の一部として含有するポリオールである。「ポリオール鎖の一部として」という表現は、このアルキルアミン基が、自触媒ポリエーテルポリオールの製造時に、酸化エチレンおよび／または酸化プロピレンとのモノマーとしてN-アルキルアジリジンまたはN，N-ジアルキルグリシジルアミンを使用することによって、鎖内に導入可能であることを意味する。N-アルキルアジリジンまたはN，N-ジアルキルグリシジルアミンと共に本明細書中に使用された「アルキル」という用語は、C₁～C₃アルキルを意味する。好ましい実施例ではアルキル基はメチルである。このような化合物を製造するためのプロセスは当業者によく知られている。

【0036】

自触媒ポリオールの特性は、ポリオールb（1）に関して上述のように広範囲に変化することができ、平均分子量、ヒドロキシル価、官能価などのようなパラメータは、一般的には、その配合物の最終用途、すなわちポリウレタン製品のタイプに基づいて選択されることになる。適正なヒドロキシル価、酸化エチレン、酸化プロピレンおよび酸化ブチレンのレベル、官能価および当量を有するポリオールを選択することが、当業者によく知られた標準的な手順である。例えば、高レベルの酸化エチレンを有するポリオールは親水性となり、水-イソシアネートまたは尿素反応に触媒作用を及ぼす傾向を有するのに対し、多量の酸化プロピレンまたは酸化ブチレンを有するポリオールは、より疎水性となり、ウレタン反応を助成することになる。式Iに基づく分子のタイプも、触媒活性タイプに影響を与えることも明らかである。例えばAが酸素の場合、（b2）の親水性は、Aが窒素および／または水素である場合よりも高くなる。

【0037】

イニシエータとして式Iの化合物を含有するポリオールの製造は、b（1）に関して開示されたように当業者によく知られた手順によって行うことができる。一般的には、KOH、CsOH、DMC触媒、または仏国FR第2,053,045号明細書に記載された第三オキソニウム塩を使用して、陰イオンまたは陽イ

オン反応によって、酸化アルキレン（EO，PO，BOまたはグリシドール）または酸化アルキレンの組み合わせをイニシエータに添加することにより、ポリオール（b2a）が製造される。第1の酸化アルキレン・モルを式Iの製品に添加することは自触媒的に、すなわち触媒の添加なしに行うことができる。生産収量を最適化するために、反応器の温度および圧力、供給速度のような処理条件が調整される。特に重要なのは、ポリオールの不飽和が 0.1 meq/g を下回ることである。

【0038】

或る用途には、ただ1つの酸化アルキレン・モノマーが使用され、他の用途には、モノマーのブレンドが使用され、モノマーを順次添加すること、例えばPOに次いでEOを供給し、EOに次いでPOを供給すること等が好ましい場合もある。グリシドールを使用すると、官能価の増大したポリオールが生じる。開始剤分子よりも高い官能価を有するポリオールを得る別の可能性は、これらの開始剤をジイソシアネートとカップリングするか、または、Union Carbideによって製造されるERL 4221のようなジエポキシド化合物を使用することである。

【0039】

（b2a）および（b2b）のポリオールは、ポリオールが、プレポリマーを形成するためにポリイソシアネートと反応させられるという条件を含み、次いでポリオールは、前記プレポリマーに添加される。

【0040】

式Iの定義に基づくモノマーはまた、軟化添加剤または粘度降下剤として、ポリウレタン系において使用することができる。

【0041】

（b2a）または（b2b）と二酸との反応によって、ポリエステルポリオールを調製することができる。これらのポリエステルポリオールは、靴底のような、今日スラブ材またはエラストマーにおいて使用されるような、コンベンショナルなポリエステルポリオールとの組み合わせで使用することができる。

【0042】

上述のポリオールb（1）およびb（2）の特性に関して記載された制限事項

は、本発明を限定するものではなく、使用されるポリオールの数多数の可能な組み合わせの一例を示そうとするものである。

【0043】

式Iの好ましい実施例の場合、Rはメチルである。他の好ましい実施例の場合、Rはメチルであり、nおよびpは同値の整数である。より好ましい実施例の場合nおよびpは2～4の整数である。好ましくはAが水素ではない場合、Aは現れる毎に、酸素または窒素となる。より好ましい実施例の場合一方のAが酸素となり、他方のAが窒素となり、最終ポリオール(b2a)がトリオールとなる。

【0044】

式Iのアルキルアミンは、商業的に入手可能であり、かつ米国特許第4,605,772号明細書のように当業者に知られた技術によって製造することができる。この明細書の開示内容を参考のため本明細書中に引用する。例えば、Aが酸素である化合物を製造するために、適切な酸化アルキレンとメチルアミンとが反応させられる。好ましくは酸化アルキレンは、酸化エチレン、酸化プロピレン、または酸化ブチレンであり、このような酸化アルキレンは、それぞれのAが酸素である場合に2～4の好ましい範囲をnに与える。好ましい化合物はN-メチルジエタノールアミン、N-メチルジプロパノールアミン、N-メチルジブタノールアミン、N-メチルエタノール-プロパノールアミンである。

【0045】

それぞれのAが窒素である化合物を製造する際には、メチルアミンを公知の反応基と反応させることができる。この反応基は、アミンと反応し、付加的な窒素と含有する。例えば、2モルのX(CH₂)_nNR'R''を、1モルのメチルアミンと反応させることができる。この場合、Xは塩素、臭素またはヨウ素を表し、R'およびR''はHまたはアルキル基であってよい。好ましい化合物の一例としては、3,3'-ジアミノ-N-メチルジプロピルアミン、2,2'-ジアミノ-N-メチルジエチルアミン、2,3'-ジアミノ-N-メチル-エチル-プロピルアミンが挙げられる。

【0046】

一方のAが窒素であり、一方のAが酸素である化合物を製造する際には、特開

平09-012516号公報に開示されたようなプロセスを用いることができる。この公報の開示内容を参考のため本明細書中に引用する。

【0047】

式Iの商業的に入手可能な化合物の例としては、N-メチルジエタノールアミン、3, 3'-ジアミノ-N-メチルジプロピルアミンおよびN-(2-ヒドロキシエチル)-N-メチル-1, 3-プロパンジアミンが挙げられる。

【0048】

(b2) に対する (b1) の重量比は、反応混合物および特定用途によって必要となる反応プロフィールに添加しようとする添加触媒の量に応じて変化することになる。一般的に、基準レベルの触媒との反応混合物が特定された硬化時間を有する場合、(b2) は、反応混合物が最低10重量パーセント少ない触媒を含有する場合と硬化時間が等価であるような量で添加される。好ましくは (b2) は、基準レベルよりも20パーセント少ない触媒量を含有する反応混合物を生じさせるように添加される。より好ましくは、(b2) の添加量は、基準レベルを30パーセント超える分だけ、触媒の所要量を減少させることになる。いくつかの用途では、(b2) の添加量の最も好ましいレベルは、揮発性第三アミン触媒または反応性アミン触媒または有機金属塩の必要性が排除されるところにある。

【0049】

(b2) タイプの2つ以上の自触媒ポリオールを組み合わせを使用することもでき、このような組み合わせは、例えば異なる官能価、等価の重量、EO/PO比などを有し、さらに配合物中にそれぞれの量を有する2つのポリオール構造を改質する発泡反応およびゲル化反応を調整したい場合に、単一のポリウレタン配合物が得られるという満足の行く結果を伴う。

【0050】

例えば遅延作用が必要となる場合、ポリオール (b2) の酸性中和を考えることもできる。使用される酸は、カルボン酸、例えば蟻酸または酢酸、アミノ酸、非有機酸、例えば硫酸またはリン酸であってよい。より好ましい選択肢としては、米国特許第5, 489, 618号明細書に記載されたようなヒドロキシル官能価を有するカルボン酸、または、ハロ官能価、任意にはヒドロキシル官能価を有

するカルボン酸、またはアリールオキシ置換のカルボン酸である。

【0051】

ポリイソシアネートと予備反応させられたポリオールと、遊離イソシアネート作用を有さないポリオール (b 2) とが、ポリウレタン配合に使用されてもよい。ポリオール (b 2) を基剤とするイソシアネート・プレポリマーは、コンベンショナルな方法を用いて、標準的な装置で、例えば反応器内でポリオール (b 2) を加熱し、イソシアネートを攪拌しながらゆっくりと添加し、次いで場合によっては第2のポリオールを添加することによって、あるいは、第1のポリオールをジイソシアネートと予備反応させ、次いでポリオール (b 2) を添加することによって調製することができる。

【0052】

本発明の自触媒ポリオールと併用可能なイソシアネートは、脂肪族、脂環式、アリール脂肪族および芳香族イソシアネートを含む。芳香族イソシアネート、特に芳香族ポリイソシアネートが好ましい。

【0053】

適切な芳香族イソシアネートの一例としては、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) の4, 4'-、2, 4' および2, 2'-異性体、そのブレンド、高分子量および低分子量MDIブレンド、トルエン-2, 4-および2, 6-ジイソシアネート (TDI)、m-およびp-フェニレンジイソシアネート、クロフェニレン-2, 4-ジイソシアネート、ジフェニレン-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアネート-3, 3'-ジメチルジフェニル、3-メチルジフェニル-メタン-4, 4'-ジイソシアネートおよびジフェニルエーテルジイソシアネート、および、2, 4, 6-トリイソシアネートトルエン、および、2, 4, 4'-トリイソシアネートジフェニルエーテルが挙げられる。

【0054】

イソシアネートの混合物、例えばトルエンジイソシアネートの2, 4-および2, 6-異性体の商業的に入手可能な混合物が使用されてよい。本発明を实践する上で、生のポリイソシアネートが使用されてもよい。生のポリイソシアネートは例えば、トルエンジアミン混合物をホスゲン化することにより得られる生のト

ルエンジイソシアネート、または、生のメチレンジフェニルアミンをホスゲン化することにより得られる生のジフェニルメタンジイソシアネートである。特に好ましいのは、メチレン架橋のポリフェニルポリイソシアネートおよびその生のジフェニルメチレンジイソシアネートとの混合物である。TDI/MDIブレンドが使用されてもよい。ポリオール(b1)、ポリオール(b2)または前述の他のポリオールで製造された、MDIまたはTDIを基剤とするプレポリマーを使用することもできる。過剰ポリイソシアネートを、アミノ化ポリオールまたはそのイミン/エナミンを含むポリオール、またはポリアミンと反応させることによって、イソシアネートを末端基とするプレポリマーが調製される。

【0055】

脂肪族ポリイソシアネートの一例としては、エチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、イソフロンジイソシアネート、シクロヘキサン1,4-ジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、上記芳香族イソシアネートの飽和類似物およびその混合物が挙げられる。

【0056】

硬質または準硬質フォームの製造のための好ましいポリイソシアネートは、ポリメチレン、ポリフェニレンイソシアネート、ジフェニルメチレンジイソシアネートの2,2'、2,4'および4,4'異性体およびその混合物である。軟質フォームの製造に際して、好ましいポリイソシアネートは、トルエン-2,4-および2,6-ジイソシアネート、またはMDI、またはTDI/MDIの組み合わせ、またはこれから形成されるプレポリマーである。

【0057】

イソシアネート基を先端に有する、ポリオール(b2)を基剤とするプレポリマーが、ポリウレタン配合に使用されてもよい。ポリオール・イソシアネート反応混合物中にこのような自触媒ポリオールを使用すると、未反応のイソシアネート・モノマーが減小/排除されることが考えられる。このことは、特にコーティングおよび接着剤用途において、TDIおよび/または脂肪族イソシアネートのような揮発性イソシアネートを使用する場合に、特に重要である。それというの

も自触媒ポリオールは、取り扱い条件および作業者の安全性を向上させるからである。

【0058】

硬質フォームに関しては、有機ポリイソシアネートとイソシアネート反応性化合物とが反応させられる。その量は、イソシアネート指数、つまりイソシアネート反応性水素原子当量の総数で、NCO基の数または当量を割り算した商に100を掛けた数値として定義された指数が、80～500未満、ポリウレタンフォームの場合好ましくは90～100、ポリウレタンフォーム-ポリイソシアヌレートフォームの組み合わせの場合には、100～300の範囲にあるように反応させられる。軟質フォームの場合、このようなイソシアネート指数は一般的には、50～120であり、好ましくは75～110である。

【0059】

エラストマー、コーティングおよび接着剤に関しては、イソシアネート指数は一般的には80～125であり、好ましくは100～110である。

【0060】

ポリウレタンを基剤とするフォームを製造するためには、発泡剤が一般的には必要となる。軟質ポリウレタンフォームの製造時には、発泡剤としては水が好ましい。水の量は、100重量部のポリオールに基づいて、好ましくは0.5～10の重量部範囲、より好ましくは2～7の重量部範囲にある。ベルギー国BE第893,705号明細書に記載されているようなカルボン酸または塩もまた、発泡剤として使用され、(b2)のようなポリオールはこの用途には特に効果的である。それというのもこのような自触媒ポリオールは、中和時にその触媒活性の殆どを失うコンベンショナルなアミン触媒よりも、酸度に対する感度が小さいからである。

【0061】

硬質ポリウレタンフォームの製造時には、発泡剤は、水、および水と炭化水素との混合物、または、完全または部分的にハロゲン化された脂肪族炭化水素を含む。水の量は100重量部のポリオールに基づいて、好ましくは2～15重量部、より好ましくは2～10重量部である。水の量が過剰である場合、硬化速度は

遅くなり、発泡プロセス域は狭くなり、フォーム密度は低くなるか、または、成形適性が悪化する。水と組み合わせられるべき炭化水素、ヒドロクロロフルオロカーボン、またはヒドロフルオロカーボンの量は、所望のフォーム密度に応じて適宜に選択され、100重量部のポリオールに基づいて、好ましくは40重量部以下であり、より好ましくは30重量部以下である。水が付加的な発泡剤として存在する場合、この水は一般的には、総ポリオール組成物の総重量の0.5～10部、好ましくは0.8～6部、より好ましくは1～4部、最も好ましくは1～3部の量で存在する。

【0062】

炭化水素発泡剤は、揮発性C₁～C₅炭化水素である。炭化水素の使用は欧州EP第421269号明細書および同第695332号明細書に開示されているように当業者に知られている。これらの明細書の開示内容を参考のため本明細書に引用する。好ましい炭化水素発泡剤はブタンおよびその異性体、ペンタンおよびその異性体（シクロペンタンを含む）、およびその組み合わせである。

【0063】

フルオロカーボンの例としては、メチルフルオリド、ペルフルオロメタン、エチルフルオリド、1, 1-ジフルオロエタン、1, 1, 1-トリフルオロエタン（HFC-143a）、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（HFC-134a）、ペンタフルオロエタン、ジフルオロメタン、ペルフルオロエタン、2, 2-ジフルオロプロパン、1, 1, 1-トリフルオロプロパン、ペルフルオロプロパン、ジクロロプロパン、ジフルオロプロパン、ペルフルオロブタン、ペルフルオロシクロブタンが挙げられる。

【0064】

本発明に使用するための、部分的にハロゲン化されたクロロカーボンおよびクロロフルオロカーボンの例としては、メチルクロリド、メチレンクロリド、エチルクロリド、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン（FCFC-141b）、1-クロロ-1, 1-ジフルオロエタン（HFC-142b）、1, 1-ジクロロ-2, 2, 2-トリフルオロエタン（HCHC-123）および1-クロロ-1, 2, 2, 2-テトラフルオロエタン（H

CFC-124)が挙げられる。

【0065】

完全にハロゲン化されたクロロフルオロカーボン、トリクロロモノフルオロメタン(CFC-11)、ジクロロジフルオロメタン(CFC-12)、トリクロロトリフルオロエタン(CFC-113)、1, 1, 1-トリフルオロエタン、ペンタフルオロエタン、ジクロロテトラフルオロエタン(CFC-114)、クロロヘプタフルオロプロパン、およびジクロロヘキサフルオロプロパンが挙げられる。ハロカーボン発泡剤は、低沸点炭化水素、例えばブタン、ペンタン(その異性体を含む)、ヘキサン、またはシクロヘキサン、または水との関連において使用されてよい。

【0066】

この技術と一緒に水が存在する場合、二酸化炭素を気体または液体として、発泡助剤として使用することが特に有意義である。それというのも、ポリオール(b2)は、コンベンショナルなアミンよりも酸度に対して感度が低いからである。

【0067】

前記決定的な成分に加えて、ポリウレタンポリマーを調製する上で他の成分を採用することが望ましい場合がしばしばある。これらの付加成分には、界面活性剤、防錆剤、難燃剤、着色剤、酸化防止剤、強化剤、安定剤および充填剤がある。

【0068】

ポリウレタンフォームを製造する上で、所定量の界面活性剤を採用し、これにより発泡反応混合物を硬化するまで安定化することが一般的には好ましい。このような界面活性剤は、液体または固体の有機シリコン表面活性剤から成っていると有利である。他の表面活性剤の一例としては、長鎖アルコールのポリエチレングリコールエーテル、第三アミンまたはアルカノールアミン、長鎖アルキル酸硫酸エステル、アルキルスルホン酸エステル、およびアルキルアリールスルホン酸の塩が挙げられる。このような界面活性剤は、発泡反応混合物をつぶれや、大きな一様でない気泡に対して安定化するのに十分な量で採用される。典型的には総

ポリオール (b) の100重量部当たり、界面活性剤が0.2～3重量部であると、この目的には十分である。

【0069】

準硬質フォーム、衝撃吸収フォーム、水拡散ラテックス、エラストマー、一体化スキン層付きフォーム、RIM材料、PUR注型系、ペイントおよびコーティング、接着剤、バインダー、Oertel編 Hanser publishersミュンヘン、「ポリウレタン・ハンドブック (Polyurethan Handbook)」に記載された全ての用途において、(b2)を使用することもまた重要である。これらの用途に関しては、本発明のポリオール (b2)を使用する場合、処理の変更は必要とされない。コンベンショナルな移動性触媒の低減または排除が達成されるだけである。

【0070】

ポリイソシアネートとポリオール (および、もし存在するなら水) とを反応させるための1つまたは複数の触媒を使用することができる。あらゆる適切なウレタン触媒が使用されてよく、その一例としては第三アミン化合物、イソシアネート反応基を有するアミン、および有機金属化合物が挙げられる。好ましくはこの反応は、アミンまたは有機金属触媒の不存在において行われるか、または上述の触媒の低減された量において行われる。第三アミン化合物の一例としては、トリエチレンジアミン、N-メチルモルホリン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ビス (ジメチルアミノエチル) エーテル、1-メチル-4-ジメチルアミノエチル-ピペラジン、3-メトキシ-N-ジメチルプロピルアミン、N-エチルモルホリン、ジメチルエタノールアミン、N-ココモルホリン、N, N-ジメチル-N', N'-ジメチルイソプロピルプロピレンジアミン、N, N-ジエチル-3-ジエチルアミノ-プロピルアミンおよびジメチルベンジルアミンが挙げられる。有機金属触媒の一例としては、有機水銀、有機鉛、有機鉄および有機錫触媒が挙げられる。これらの中では有機錫が好ましい。適切なスズ触媒の一例としては、塩化第一錫、カルボン酸の錫塩、例えばジブチル錫ジラウレート、ならびに米国特許第2, 846, 408号明細書に開示されたような他の有機金属化合物が挙げられる。結果としてポリイソシアヌレートとなるポリイソシアネートの三量化

のための触媒、例えば米国特許第4,040,992号明細書に記載されたようなアルカリ金属アルコキシドまたは第四アンモニウムカルボニレート塩、および、Air Products and Chemicals Incによって販売されているDabco TMRが任意にここに採用されてもよい。触媒の量は配合物において、0.02から5%で変化することができ、または、配合物中に0.001~1%の有機金属触媒を使用することができる。

【0071】

必要な場合には、架橋剤または連鎖延長剤が添加されてよい。架橋剤または連鎖延長剤の一例としては、低分子多価アルコール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオールおよびグリセリン；低分子アミンポリオール、例えばジエタノールアミンおよびトリエタノールアミン；ポリアミン、例えばエチレンジアミン、キシレンジアミン、およびメチレンビス（o-クロロアニリン）が挙げられる。このような架橋剤または連鎖延長剤の使用は、米国特許第4,863,979号および同第4,963,399号明細書、および欧州EP第549,120号明細書に記載されたように、当業者にはよく知られている。これらの明細書の開示内容を参考のため本明細書に引用する。

【0072】

建築物に使用するための硬質フォームを調製する場合、一般的には難燃剤が添加剤として含まれる。本発明の自触媒ポリオールと共に、公知の液体または固体難燃剤を使用することができる。一般的には、このような難燃剤は、ハロゲン置換のリン酸塩および無機防燃剤である。一般的なハロゲン置換のリン酸塩は、リン酸トリクレジル、トリス（1,3-ジクロロプロピルホスフェート、トリス（2,3-ジブromoプロピル）ホスフェートおよびテトラキス（2-クロロエチル）エチレンジホスフェートである。無機難燃剤の一例としては、赤燐、酸化アルミニウム水和物、三酸化二アンチモン、硫酸アンモニウム、延伸膨張可能なグラファイト、尿素またはメラミンシアヌレート、または少なくとも2つの難燃剤の混合物が挙げられる。一般的に云って、難燃剤はこれが存在する場合には、存在する総ポリオールの100重量部当たり、5~50重量部、好ましくは5~25重量部の難燃剤レベルで添加される。

【0073】

本発明により製造されたフォームの用途は当業者によく知られているものである。例えば、硬質フォームは、建築業界において、また、電気器具および冷蔵庫の断熱のために使用される。軟質フォームおよびエラストマーは、家具、靴底、自動車シート、サンバイザ、ステアリングホイール、アームレスト、ドアパネル、防音部品およびダッシュボードの用途に使用される。欧州EP第711,221号明細書または英国GB第922,306号明細書に記載されているように、本発明において、再生粉末フォームを本発明のポリウレタン製品対象中に添加することもできる。

【0074】

ポリウレタン製品を製造するためのプロセスは当業者によく知られている。一般的に、ポリウレタン発泡反応混合物の成分は、Oertel編 Hanser publishers「ポリウレタン・ハンドブック(Polyurethan Handbook)」に記載されたような目的で、例えば先行技術に記載した混合装置を使用することにより、便利な形式で混合されてよい。

【0075】

ポリウレタン製品は、射出、注入、噴霧、注型、カレンダーリングなどによって、連続的または不連続的に製造される。これらの製品は、フリーライズ(free rise)または成形条件下で、離型剤、金型内コーティング、インサートまたは金型内に置かれたスキンの有無に関わりなく製造される。軟質フォームの場合、このフォームはモノまたはデュアル硬度であってよい。

【0076】

硬質フォームの製造に際しては、衝撃混合を含むコンベンショナルな混合法と共に、公知のワンショット・プレポリマーまたは準プレポリマー技術が使用されてよい。剛性フォームはスラブ材、成形品、キャビティ充填、噴霧フォーム、泡立てフォーム、または他の材料、例えば紙、金属、プラスチックまたは木材板との積層体の形で製造されてもよい。軟質フォームはフリーライズまたは成形により製造されるのに対し、微孔質エラストマーは通常は成形により製造される。

【0077】

以下に本発明の例を示す。これらの例は本発明の範囲を限定するものとして解釈されるべきではない。特記しない限り、全ての部およびパーセントは重量により表される。

【0078】

例に使用した原材料の詳細は以下の通りである：

Deoa 100%	純粋ジエタノールアミン
Ni ax L3002	CK-Witco-Osi specialtiesから入手可能な珪素表面活性剤
Tegostab B8715 LF	Goldschmidt AGから入手可能な珪素を基剤とする界面活性剤
Tegostab B8719 LF	Goldschmidt AGから入手可能な珪素を基剤とする界面活性剤
Tegostab B8427	Goldschmidt AGから入手可能な珪素を基剤とする界面活性剤
Dabco NE-1060	Air Products and Chemical Incから入手可能な反応性アミン触媒
Dabco 33 LV	Air Products and Chemical Incから入手可能な第三アミン触媒
Dabco DMEA	Air Products and Chemical Incから入手可能な第三アミン触媒
Polycat 8	Air Products and Chemical Incから入手可能な第三アミン触媒
Toyocat RX-20	Tosoh Corporationから入手可能な反応性アミン触媒
Ni ax A-1	CK-Witco-Osi specialties Incから入手可能な第三アミン触媒
Ni ax A-4	CK-Witco-Osi specialties Incから入手可能な第三アミン触媒
Ni ax C-182	CK-Witco-Osi specialties Incから入手可能な

な第三アミン触媒

【0079】

VORANOL CP 1421

The Dow Chemical Companyから入手可能な、グリセリンで反応開始される、平均ヒドロキシル価32を有するポリオキシプロピレン・ポリオキシエチレンポリオール

VORANOL 9815

The Dow Chemical Companyから入手可能な、グリセロールで反応開始される、平均ヒドロキシル価28を有するポリオキシプロピレン・ポリオキシエチレンポリオール

VORANOL CP 6001

The Dow Chemical Companyから入手可能な、グリセロールで反応開始される、平均ヒドロキシル価28を有するポリオキシプロピレン・ポリオキシエチレンポリオール

VORANOL CP 4702

The Dow Chemical Companyから入手可能な、グリセロールで反応開始される、平均ヒドロキシル価32を有するポリオキシプロピレン・ポリオキシエチレンポリオール

VORANOL CP 3001

The Dow Chemical Companyから入手可能な、グリセロールで反応開始される、平均ヒドロキシル価56を有するポリオキシプロピレン・ポリオキシエチレンポリオール

VORANOL EP 2001

The Dow Chemical Companyから入手可能な、ジプロピレングリコール（DPG）で反応開始される、平均ヒドロキシル価56を有するポリオキシプロピレン・ポリオキシエチレンジオール

1,4-BDO

Baylith Lペーストで乾燥させた1,4-ブタンジオール、分子篩

SPECFLEX NC-700

The Dow Chemical Companyから入手可能な、
平均ヒドロキシル価20を有する、40%の
SANを基剤とするコポリマーポリオール

VORANOL RH 360

The Dow Chemical Companyから入手可能な、
平均ヒドロキシル価360を有する、高官能
価ポリオール

【0080】

ISONATE M-125

The Dow Chemical Companyから入手可能な、
MDIを基剤とするイソシアネート

ISONATE M-140

The Dow Chemical Companyから入手可能な、
MDIを基剤とするイソシアネート

SPECFLEX NS 540

The Dow Chemical Companyから入手可能な、
MDIを基剤とするイソシアネート

VORANATE T-80

The Dow Chemical Companyから入手可能なT
DI 80/20

VORANATE M-229

The Dow Chemical Companyから入手可能なP
MDI

ポリオールA

N-メチルジエタノールアミンで反応開始さ
れる、15%EOキャッピングを有する1,
000当量のプロポキシ化ジオール

ポリオールB

3, 3'-ジアミノ-N-メチルジプロピル
アミンで反応開始される、15%EOキャッ
ピングを有する1, 000当量のプロポキシ
化テトラオール

ポリオールC

ポリオールAと、ISONATE M-125と、VORANOL
CP 4702との間の等モル反応に基づくプレポリ
マー（ポリオールAとVORANOL CP 4702とISON
ATE M-125との化学量論的比において、ISONAT
E M-125を使用して、ポリオールAをVORANOL

CP 4702と50℃で反応させる。最終重合を75℃で3時間行う。ポリオールCは25℃で28,000 mPa・sの粘度を有する)

【0081】

- ポリオールD 2モルのISONATE M-125と2モルのVORANOL CP 3001と反応させられた1モルのポリオールA 3001と反応させられた1モルのポリオールAを基剤とするプレポリマー（この反応はポリオールCと同じ手順で行われる）
- ポリオールE エチレンジアミンで反応開始される、16%EOキャッピングを有する1,000当量のプロポキシ化テトロール
- ポリオールF 3,3'-ジアミノ-N-メチルジプロピルアミンで反応開始される、15%EOキャッピングを有する1,700当量のプロポキシ化テトロール
- ポリオールG 3,3'-ジアミノ-N-メチルジプロピルアミンで反応開始される200当量のプロポキシ化テトロール
- イソシアネートH 2モルのISONATE M-125と反応させられた1モルのポリオールAを基剤とするプレポリマー
- イソシアネートI 2モルのISONATE M-125と反応させられた1モルのVORANOL EP 2001を基剤とするプレポリマー

【0082】

全てのフォームは、ポリオール、界面活性剤、架橋剤、触媒および水をプレブレンドし、3,000 rpmで5分間、攪拌しながらイソシアネートを添加することにより、実験室内で製造した。混合終了時に、段ボール箱またはフリーライズ発泡のためのプラスチック・カップ内に反応体を注ぐか、あるいは、55℃で

加熱された30 x 30 x 10 cmのアルミニウム型に反応体を注ぎ、次いでこの型を閉じる。使用した離型剤は、Klueber Chemieから入手可能なKlueber 41-2013である。フリーライズ・フォームの場合、主な反応パラメータ、例えばクリームタイム、ゲルタイムおよび完全ライズタイムを記録する。成形部分の場合、部分を手で取り出して手でマーキングした傷を見ることを、表面傷のない最小取り出し時間に達するまで行うことにより、特定の取り出し時間における硬化状態を評価する。フリーライズ・フォームおよび成形フォームの双方で、密度(kg/m^3)を測定する。それというのもこの密度は決定的なパラメータだからである。

【0083】

異なる硬化時間を得るために、200グラムのポリオール(b1)および(b2)またはポリオール(b1)だけを、種々の量のDabc033LVと、あるいは、ポリオール(b2)だけを、低減された量のDabc033LVと、5部の1, 4-BDOと共に混合することにより、エラストマーを製造した。このポリオール(b1)および/または(b2)は先ず真空下で一晩乾燥させておく。次いでイソシアネートM-340を例に示した量で添加し、舌圧子で10秒間、混合物を注意深く攪拌した。この混合の後、反応体がまだ液体のときに、その175グラムを、Teflon(登録商標)でコーティングされた円筒型(内径50mm;高さ100mm)内に注ぎ、薄いサーモカップルを型の中央に深さ75mmで挿入し、これによりこれらの反応体のコア温度を記録した。例におけるコア温度(°C)の値を混合10分後に測定し、エラストマーの物理的様相を40分後に測定した。

【0084】

例1

本発明のポリオールを基剤とする配合1Aおよび配合1Bに従って、フリーライズ軟質フォームを製造した。比較のため、配合1Cおよび配合1Dに従ってフリーライズ・フォームを製造した。この配合1Cおよび配合1Dにおいては、100重量部のポリオールAに存在するのと同じ濃度で、アミンによって反応開始されるコンベンショナルなポリオール、またはポリオールAの開始剤を触媒とし

て使用した。両フォームは本発明の部分ではない（全ての配合は重量部で表す）。配合およびフォーム特性に関するデータを表 I に示す。

【0085】

【表 1】

表 I

	1A	1B	1C*	1D*
ポリオール A	100			
ポリオール B		100		
ポリオール E				100
VORANOL EP 2001			94.05	
N-メチルージエタ ノールアミン			5.95	
Niax L-3002	0.5	0.5	0.5	0.5
水	4.4	4.4	4.4	4.4
Specflex NS 540	54.6	54.6	54.6	54.6
クリーム時間(秒)	6	7	12	25
ゲル時間(秒)	38	44	つぶれ	つぶれ
ライズ時間(秒)	62	72		
密度(g/l.)	27.5	31.2	N/A	N/A

* 本発明の例ではない。

【0086】

例 2

2つのフリーライズ・フレキシブルPUフォームおよび2つの成形フレキシブルPUフォームを、以下の配合2Aおよび2Bで製造した。これらの配合物は、アミン触媒を含有せず、本発明のポリオールでのみ触媒作用を受ける。比較として、2C（本発明の部分ではない）の欄で報告したようなアミン触媒と共に2つのフォームを製造した。これらのフォームの全てに関して、取り出し時間は5分であった。配合およびフォーム特性に関するデータを表 I I に示す。

【0087】

【表 2】

表 II

プロセス	配合 2A		配合 2B		配合 2C*	
	フリー ライズ	成形	フリー ライズ	成形	フリー ライズ	成形
VORANOL 9815	36	36	26	26	66	66
Specflex NC 700	24	24	24	24	24	24
VORANOL CP 1421	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ポリオール B	40	40	50	50	0	0
水	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
DEOA 100 %	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Dabco NE-1060	0	0	0	0	0.25	0.25
Toyocat RX-20	0	0	0	0	0.25	0.25
Tegostab B8715LF	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Tegostab B8719LF	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
Specflex NS-540	38.2	38.2	38.2	38.2	38.2	38.2
VORANATE T-80	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
クリーム時間 (秒)	16		15		18	
ゲル時間 (秒)	143		110		130	
ライズ時間 (秒)	210		160		220	
密度 kg/m ³	64	59.6	53	58.9	50.6	56.4

* 本発明の例ではない。

【0088】

例 3

それぞれ配合 3 A および 3 B として報告したような、イソシアネート F、プレポリマーを基剤とするポリオール A、または、イソシアネート G（比較）で、2

つのフリーライズ・フレキシブルPUフォームおよび2つの成形フレキシブルPUフォームを製造した。フォーム配合およびフォーム特性に関するデータを表 I I に示す。

【0089】

【表3】

表 III

プロセス	配合 3A		配合 3B*	
	フリーライズ	成形	フリーライズ	成形
VORANOL 9815	66	66	66	66
Specflex NC-700	24	24	24	24
VORANOL CP-1421	2.0	2.0	2.0	2.0
水	2.5	2.5	2.5	2.5
DEOA 100 %	0.5	0.5	0.5	0.5
Dabco NE-1060	0.25	0.25	0.25	0.25
Toyocat RX-20	0.25	0.25	0.25	0.25
Tegostab B 8715LF	0.5	0.5	0.5	0.5
Tegostab B 8719LF	0.15	0.15	0.15	0.15
Specflex NS-540	36.9	36.9	36.9	36.9
VORANATE T-80	4.1	4.1	4.1	4.1
イソシアネート H	12.5	12.5	0	0
イソシアネート I	0	0	12.5	12.5
最小取り出し時間 (分)		4		5
クリーム時間 (秒)	12		19	
ゲル時間 (秒)	111		132	
ライズ時間 (秒)	168		255	
密度 kg/m ³	47.3	56.7	51.5	58.1

* 本発明の例ではない。

【0090】

例 4

ポリオールAとポリオールBとの3つの異なる組み合わせを使用して、また、配合中に他のいかなる触媒をも使用せずに、3つのフリーライズ・フォーム4A、4Bおよび4Cと、3つの同一の成形フォームとを製造した。これらのテストにより、コンベンショナルな触媒を必要とせずに、自触媒ポリオールのブレンドを使用するだけで、反応性プロフィールを調整できることが確認される。配合およびフォーム特性に関するデータを表IVに示す。

【0091】

【表 4】

表 IV

	4A	4B	4C
VORANOL 9815	36	15.4	15.4
Specflex NC 700	24	24	24
ポリオール A	20	20.2	40.4
ポリオール B	20	40.4	20.2
VORANOL CP1421	2.0	2.0	2.0
水	2.5	2.5	2.5
DEOA 100 %	0.5	0.5	0.5
Tegostab B8715LF	0.5	0.5	0.5
Tegostab B8719LF	0.15	0.15	0.15
Specflex NC 540	38.2	38.2	38.2
VORANATE T-80	4.2	4.2	4.2
クリーム時間(秒)	17	13	12
ゲル時間(秒)	118	81	81
ライズ時間(秒)	155	129	105
フリーライズ密度	49.8	53.5	52.6
最小取り出し時間(分)	4	4	4
成形密度	58.9	58.3	59.2

【0092】

例5

標準的なNVH（ノイズ振動および過酷さ(Noise Vibration and Harshness)）配合物に自触媒ポリオールを添加することにより、配合5Aおよび5Bにより示すような、EPDM（エチレンプロピレンジエン単量体ゴム）、PA（ポリアミド）およびEVA（エチレンビニルアセテート）厚手層に対するフォームの付着力を向上させた。

【0093】

【表5】

表 V

	5A*	5B
VORANOL CP 6001	100	100
ポリオール A		10
VORANOL CP 1421	3	3
Niax L-3002	0.5	0.5
Niax A-1	0.18	0.18
Niax C-182	0.45	0.45
水	4.65	4.65
Specflex NS 540	54.6	54.6

* 本発明の例ではない。

【0094】

両面接着テープを使用して、3-L ポリエチレン・バケツの底部に、PA片を裏面に有するカーペットを取り付けた。発泡混合物をバケツ内に注いだ。3分後、バケツからフォームを取り出した。配合物5Aから調製されたフォームは、厚手層に対する付着力を呈さなかった。配合物5Bから調製されたフォームは、フォームの凝集破壊を呈した。この凝集破壊により、ポリウレタンはPAシート上に粘着したまま残された。

【0095】

例6

次の条件下でPVCシートの存在において、閉じた容器内で促進老化テストを

加熱しながら行った：後で報告する配合で製造した各パッドのコアから切断したフォーム・サンプルサイズ50 x 50 x 50 mm (約6グラムのフォーム) を、1リットル・ガラス・ジャーの底部に置いた。次いで、Benecke-Kalikoから得られたグレーのPVCスキン片(照会番号E6025373A0175A)を、ジャーの周縁によって支持されたクロム・ニッケル合金に基づく紐で吊るし、次いでこのジャーを密閉した。全てのジャーを115℃で72時間(3日間)、炉内に置いた。冷却後、次いでMinoltaクロマメーター(Chroma Meter)CR210を使用して、PVCシートを色の変化に関して測定した。この装置は、布地やテクスチャー表面のような表面の反射色を測定するための小型の三刺激色分析器である。デルタEの読み取り値および計算値が高ければ高いほど、フォームを含有しないジャー内で単独で老化されたPVCスキン対照サンプルと比較して、老化後にサンプルがより多く着色されていることになる。読み取り値が小さければ小さいほど、サンプルは対照PVCと近似する。このようなシンプルなテストは、PVC脱塩酸時にフォームから到来するアミン蒸気の効果、ひいては色およびテクスチャーの変化を測定する。例えば、コンベンショナルな第三アミンで触媒作用を受け、本発明の部分ではないフォーム6Aは、20を上回る高Minolta等級によって証拠付けられるように、PVCスキンを著しく黒くする。配合およびフォーム特性に関するデータを表VIに示す。

【0096】

【表6】

表 VI

	6A*	6B	6C	6D	6E	6F
VORANOL 9815	76	26	10	66	8	26
Specflex NC-700	24	24	24	24	24	24
ポリオール A			20			
ポリオール B		50				
ポリオール C					68	
ポリオール D						50
VORANOL Cp-4702			46			
VORANOL CP-1421	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
水	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
DEOA100 %	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Niax A-1	0.05					
Niax A-4	1.6					
Dabco 33LV	0.05					
Dabco NE-1060			0.25	0.25	0.25	0.25
Toyocat RX-20			0.25	0.25	0.25	0.25
Tegostab B8715LF	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Tegostab B8719LF	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
Specflex NS-540	38.2	38.2	38.2	36.9	38.2	38.2
VORANATE T-80	4.2	4.2	4.2	4.1	4.2	4.2
イソシアネート F				12.5		
ミノルタ等級						
デルタE	20.2	3.0	8.1	7.4	3.3	5.3

* 本発明の部分ではない。

【0097】

例 7

ポリオールAおよびFを基剤とするエラストマーと、コンベンショナルなポリオール（EP2001およびCP4702）基剤としてDabco 33 LVを

触媒とするエラストマーとを、上述の手順を用いて製造した。結果を表VIIに示す。

【0098】

【表7】

表 VII

例	7A	7B*	7C*	7D	7E	7F*	7G*
ポリオール A	93.5						
ポリオール F				93.5	46.75		
GP4702					46.75	93.5	93.5
EP 2001		93.5	93.5				
1,4-BDO	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Baylith L paste	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Dabco 33 LV	0	0	0.4	0	0	0	0.2
Isonate M-340	34.7	34.4	34.4	28.3	28.1	28.	28.0
コア温度 10'	83.5	29.5	84.3	75.7	67.6	29.2	76.7
40' における 物理的状態	軟質エ ラスト マー	液体	軟質エ ラスト マー	硬化エ ラスト マー	硬化エ ラスト マー	液体	硬化エ ラスト マー

* 本発明の部分ではない。

【0099】

データにより、エラストマー配合物中でコンベンショナルな第三アミン触媒を、本発明のポリオールで置換できることが確かめられる。

【0100】

例8

以下の配合に従って、イソシアネートを除く全ての成分を室温で予混合することにより、硬質フォームを次のように製造した：

配合	A	B
Veranol RH 360	94.1	89.1
Polyol G	0	5.0
Water	1.8	1.8
Dabco DMEA	1.8	1.6
Polycat 8	0.8	0.6
Tegosab B8427	1.5	1.5
Voranate M-229	128	131

【0101】

次いで、Voranate M-229を配合物に添加し、3,000rpmで6秒間混合し、この混合物を2リットル容器に注ぎ、フリーライズを可能にする一方、クリーム、ゲルおよび不粘着時間を記録した。

【0102】

配合AおよびBを使用して、上述の手順で2つの硬質フォームを製造した。反応時間を表VIIIで報告する。

【0103】

【表8】

表 VIII

配合	A*	B
実験ポリオール	なし	ポリオール G
クリーム時間(秒)	21	18
ゲル時間(秒)	72	55
不粘着時間(秒)	118	92
フォーム様相	良	良

* 本発明の部分ではない。

【0104】

これらのデータにより、15パーセントのコンベンショナルなアミン触媒を、5重量部のポリオールGで置換すると、硬質フォーム系の反応が迅速になることが確認される。

【0105】

本明細書またはここに開示した本発明の実施を検討すれば、本発明の別の実施例は当業者に明らかとなる。本明細書および実施例は一例を示そうとするものに過ぎず、本発明の真の範囲および思想は、別記請求の範囲に示される。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 01/03484

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G18/48 C08G18/50 C08G18/66		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 094 434 A (CHAPMAN J.F. ET AL.) 18 June 1963 (1963-06-18) example 12 column 1, line 11 -column 3, line 49	1,4,5, 22,27, 28,30,33
X	US 4 296 230 A (PEDAIN JOSEF ET AL.) 20 October 1981 (1981-10-20) column 2, line 42 -column 4, line 55 example 6	1,4,5, 22,27, 28,30,33
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 568 (C-1266), 31 October 1994 (1994-10-31) & JP 06 206969 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 26 July 1994 (1994-07-26) abstract	1,2,23, 26,29, 30,33
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 22 May 2001		Date of mailing of the international search report 30/05/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 app 14, Fax (+31-70) 340-3018		Authorized officer Neugebauer, U

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 512 602 A (HORN PETER ET AL) 30 April 1996 (1996-04-30) column 2, line 9 -column 5, line 38 example 1	1,2,26

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 01/03484

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3094434 A	18-06-1963	GB 972772 A	14-10-1964
		DE 1113083 B	
		DE 1125646 B	
		DE 1125647 B	
		DE 1170628 B	
		FR 1233862 A	12-10-1960
		GB 924111 A	24-04-1963
		GB 933713 A	14-08-1963
		GB 926414 A	
		GB 944275 A	
		IT 699971 A	
		NL 120877 C	
		NL 121968 C	
		NL 121969 C	
		NL 242359 A	
		NL 255229 A	
		NL 261073 A	
		NL 263028 A	
US 4296230 A	20-10-1981	DE 2555535 A	26-05-1977
		BE 849219 A	09-06-1977
		ES 454068 A	16-02-1978
		FR 2334728 A	08-07-1977
		GB 1529997 A	25-10-1978
		IT 1066790 B	12-03-1985
		JP 987169 C	21-02-1980
		JP 52071528 A	15-06-1977
		JP 54022207 B	04-08-1979
JP 06206969 A	26-07-1994	NONE	
US 5512602 A	30-04-1996	DE 4315874 A	17-11-1994
		CA 2122973 A, C	13-11-1994
		EP 0624611 A	17-11-1994
		GR 3026025 T	30-04-1998
		JP 6329748 A	29-11-1994
		AT 161559 T	15-01-1998
		DE 59404858 D	05-02-1998
		DK 624611 T	23-02-1998
		ES 2110647 T	16-02-1998

フロントページの続き

- (72)発明者 エルウェル, リチャード ジェイ.
オランダ国, エヌエル--4535 エーサー
テルネウゼン, ディンケルシュトラート
22
- (72)発明者 カサティ, フランソワ エム.
フランス国, エフ--01280 ブルベサンー
モアン, セアッシュ. デ ベルジュロネッ
テ 67, レジダンス ロソー
- (72)発明者 ストリオーヌ, アントワーヌ
スイス国, セアッシュ--1220 ジュネー
ブ, レ アバンシェ, リュ オスカー--ビ
デ 12
- Fターム(参考) 4J034 BA05 BA07 BA08 CA01 CA03
CB02 CB07 CB08 CC01 CD01
DA01 DC02 DC50 DF01 DG01
DN01 DN03 HA01 HA07 HA08
HC12 HC64 HC71 JA01 JA41
KA02 KB05 KD02 NA01 NA02
NA03 QA02 QA07 QC01 QC02
RA03 RA12 RA15